

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-158280

(43)Date of publication of application : 25.06.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 03-349462

(71)Applicant : NIPPON CARBIDE IND CO INC

(22)Date of filing : 09.12.1991

(72)Inventor : KUBO NAOHITO
MARUYAMA MASATOSHI
SERIZAWA HIROSHI

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a toner for developing an electrostatic charge image having excellent fixability, non-offsetting property and durable blocking resistance.

CONSTITUTION: This electrostatic charge image developing toner consists essentially of a binder resin and a colorant. The binder resin contains specified amts. of a low-mol.wt. polymer (a) as a styrenic copolymer with the GPC mol.wt. peak (Lp) controlled to 4×10^3 to 5×10^4 and the weight average mol.wt. (Mw)/number average mol.wt. (Mn) to <3.5 , a medium-mol.wt. polymer (b) as the styrenic copolymer with the GPC mol.wt. peak (Mp) controlled to 3×10^4 to 5×10^5 and a high-mol.wt. polymer (c) as the crosslinked styrenic copolymer.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In a toner for electrostatic charge image development which uses bonding resin and colorant as the main ingredients, This bonding resin is (a). The GPC-molecular-weight peak L_p by $4 \times 10^3 - 5 \times 10^4$ and its weight-average-molecular-weight (M_w) / number average molecular weight (M_n), . It is a styrene system copolymer which is less than 3.5. A low molecular weight polymer. (b) . A molecular weight polymer and (c) while a GPC-molecular-weight peak (M_p) is a styrene system copolymer which are $3 \times 10^4 - 5 \times 10^5$ Contain the amount polymer of polymers which is a styrene system copolymer over which the bridge was constructed, and Per sum total of this low molecular weight polymer (a) and this amount polymer of polymers (c), These low molecular weight polymers (a) are [65 - 90 weight section and this amount polymer of polymers (c)] 35 - 10 weight sections. (However, the sum totals of a low molecular weight polymer (a) and the amount polymer of polymers (c) are 100 weight sections) A toner for electrostatic charge image development which is $L_p < M_p$ and is characterized by a molecular weight polymer in this (b) being 5 - 60 weight section to this amount polymer (c) of polymers 100 weight section.

[Claim 2]The toner for electrostatic charge image development according to claim 1, wherein this polymer (c) is an insoluble and infusible nature polymer (c).

[Claim 3]The toner for electrostatic charge image development according to claim 1, wherein acid value of this binding resin is 0.05 - 2.0 KOHmg/g.

[Claim 4]This binding resin performs a polymerization with a low molecular weight polymer (a) and an inside molecular weight polymer (b) with a suspension polymerization method, After dissolving in a monomer, the amount polymer of insoluble and infusible nature polymers (c) by polymerizing. The toner for electrostatic charge image development according to any one of claims 1 to 3, wherein a low molecular weight polymer (a) obtained, an inside molecular weight polymer (b), and the amount polymer of insoluble and infusible nature polymers (c) are the mixed resin which carried out compatible distribution uniformly.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the toner for developing the electrostatic charge image formed in a xerography, an electrostatic printing method, an electrostatic recording method, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art]Generally, the toner for electrostatic charge image development is constituted by addition ingredients which consist of a resinous principle, paints, or a color, such as a colorant component and a release agent, and a charge controlling agent, and it is used by nature or the synthetic resin, mixing independently or suitably as a resinous principle. Much improvement art is proposed about the resinous principle in recent years also to the toner suitable for the dry developing system with which technical development was advanced to urgency. In the electro photography copying machine especially aiming at a high-speed copy, The heating roller establishing method is adopted, once transferring the toner image acquired by development on the electrostatic recording body (photoconductive drum) to transfer sheets, such as paper, let this transfer sheet pass to the fixing roller which performs heat crimping, a toner image is made to weld to a sheet, and fixing is performed.

[0003]Although various things are known as the method of this fixing, the contact heat fixing method represented by especially the heating roller fixing machine is excellent in the point that thermal efficiency is high, as compared with uncontacted heat fixing methods, such as a heat plate fusing machine. It is desirable at the point in which especially high-speed fixing is possible.

[0004]In this contact heat fixing method, fixing is usually carried out in a 150-220 ** temperature requirement from a viewpoint of the physical properties of binder resin of a toner, a copy speed, the size of power consumption, and maintenance and other workability of an image formation device.

[0005]Then, in the toner with which this fixing method is presented, So that the offset phenomenon by making binder resin contain a low molecular weight polymer, and lowering toner viscosity so that fixing may be certainly attained at fixing temperature, and a part of toner adhering to a contact heating roller may not arise, It is made desirable to make the binder resin concerned contain the amount polymer of polymers, and to raise a toner elastic modulus.

[0006]In the electro photography copying machine aiming at a high-speed copy, the ***** binary system dry developer which consists of a mixture of a carrier particle and particle toner is used well. This binary system dry developer is held by the electric force which minute particle toner generated by friction of both particles on the comparatively big carrier particle surface.

If an electrostatic latent image is approached, the suction force to this latent image direction over the particle toner by the electric field which an electrostatic latent image forms will overcome the associative strength between particle toner and a carrier particle, suction adhesion of the particle toner will be carried out on an electrostatic latent image, and an electrostatic latent image will be visualized.

And the intermittent periodic duty of the developer is carried out, filling up the toner consumed by development.

[0007]Therefore, during prolonged use, a career is the polarity which always considers particle toner as a request, and frictional electrification must be carried out to sufficient electrification quantity. However, a toner film is formed in a carrier surface by generation of heat according [the conventional developer] to a mechanical collision or these of the collision between particles, or the collision with particles and a developer, What is called SUPENTO-ization arises, and also the minuteness making by crushing, an angle, **, etc. of particle toner arises, and the electrifying characteristic of a career will need to get worse with a hour of use, and will need to exchange the whole developer.

[0008]In order to prevent such SUPENTO-ization and to obtain always stable electrification quantity during

prolonged use, although the method of covering various resin from before to a carrier surface is proposed, the still satisfying thing is not obtained.

[0009]It is easy to cause degradation of the developer by SUPENTO-izing and toner minuteness making by receiving a still stronger mechanical collision within using many amounts of low molecular weight polymers so that [positive fixability] it may be especially attained in the toner for electro photography copying machines aiming at a high-speed copy, and a high-speed developer etc.

[0010]In the high-speed copy, since the number of sheets of the copy increased and the toner consumption per set increased, to reduce the number of times of a maintenance which prevents especially developer deterioration and exchanges the whole developer was desired.

[0011]Even if it is a case where the characteristics demanded temporarily are only fixability and un-offsetting nature, As for binder resin, it is insufficient just to only contain the amount polymer of polymers and a low molecular weight polymer, To contain in binder resin is required in the state where those polymers were compatible in ** and it harmonized completely, and to be what is not divided into ** in the time of preservation or image formation, etc. is demanded at the time of manufacture of a toner.

[0012]This is because the fixability by a low molecular weight polymer and the un-offsetting nature by the amount polymer of polymers are simultaneously demonstrated only after being in such a state, and is because the target effect cannot be acquired as a toner in the state where it only lived together in order to demonstrate the operation with each individual polymer.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention is made based on the situation like the above, and the place made into the purpose is to provide the toner for electrostatic charge image development which sets without un-offsetting nature, fixability, the grindability at the time of manufacture, the blocking resistance at the time of preservation (cohesionless), and the development nature at the time of image formation, and has the good characteristic.

[0014]In the developer containing the career on which other purposes of this invention had the surface covered by resin, With the high developer deterioration preventive effect over SUPENTO-izing and toner minuteness making of the toner of said career maintained, even if it uses it for a long time, electrification quantity distribution is narrow, and the developer for electrostatic latent images without generating of a reverse electrification nature toner, image quality deterioration, and natural complexion dirt is provided, [0015]It is in suppressing the toner electrification amount change by an environmental variation, for example, humidity etc., few, and providing the developer which can form the always stable picture. Generally, electrification quantity is high at the time of damp, it becomes low at the time of highly humid, and the quality of a picture changes with these, and this invention developer also improves such a fault.

[0016]

[Means for Solving the Problem]In a toner for electrostatic charge image development used as the main ingredients, as for this invention, this bonding resin bonding resin and colorant, [0017](a) A low molecular weight polymer whose GPC-molecular-weight peaks L_p are $4 \times 10^3 - 2 \times 10^4$ and its weight-average-molecular-weight (M_w) / whose number average molecular weight (M_n) is the styrene system copolymers which are less than 3.5 [0018](b) A molecular weight polymer while a GPC-molecular-weight peak (M_p) is a styrene system copolymer which are $3 \times 10^4 - 5 \times 10^5$ [0019](c) The amount polymer of polymers which is a styrene system copolymer over which the bridge was constructed [0020]Contain and Per sum total of this low molecular weight polymer (a) and this amount polymer of polymers (c), 65 - 90 weight section and this amount polymer of polymers (c) are 35 - 10 weight sections (however, the sum totals of a low molecular weight polymer (a) and the amount polymer of polymers (c) are 100 weight sections), and this low molecular weight polymer (a) is $L_p < M_p$, [0021]And a toner for electrostatic charge image development characterized by a molecular weight polymer in this (b) being 5 - 60 weight section to this amount polymer (c) of insoluble and infusible nature polymers 100 weight section is provided, [0022]A toner for electrostatic charge image development, wherein acid value of this binding resin is 0.1 - 2.0 KOHmg/g is preferred, This binding resin performs a polymerization with a low molecular weight polymer (a) and an inside molecular weight polymer (b) with a suspension polymerization method, A toner for electrostatic charge image development, wherein a low molecular weight polymer (a) obtained by polymerizing the amount polymer of insoluble and infusible nature polymers (c) after dissolving in a monomer, an inside molecular weight polymer (b), and the amount polymer of polymers (c) are the mixed resin which carried out compatible distribution uniformly is preferred, This polymer (c) has a more preferred insoluble and infusible nature polymer (c), [0023]TONA for electrostatic charge image development suitable for a developer with which this toner for electrostatic charge image development uses a career which has a resin coating layer is preferred.

[0024]A toner for electrostatic charge image development by this invention in this way, Compared with the conventional toner, it has fixability low minimum temperature which can be established and good, It has outstanding un-offsetting nature and blocking resistance, without spoiling this, Grindability at the time of manufacture is good, development nature which frictional electrification nature was preferred and was excellent is demonstrated, and it has the performance with large endurance at the time of repeated use which stood high that developer deterioration does not happen easily in a developer using a career which moreover has a resin coating layer.

[0025]It is what is called a styrene system monomer that gives a styrene system ingredient used as a constitutional unit of said binder resin, and as the example, Styrene, o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, Alpha-methylstyrene, p-ethylstyrene, 2,4-dimethylstyrene, p-n-butylstyrene, p-tert-butylstyrene, p-n-hexylstyrene, Styrene is the most preferred although p-n-octylstyrene, p-n-nonylstyrene, p-n-decylstyrene, p-n-dodecylstyrene, p-methoxy styrene, p-phenylstyrene, p-KURORU styrene, 3,4-dichloro styrene, etc. can be mentioned.

[0026]It is what is called an acrylic system monomer that gives the 1st acrylic ingredient and the 2nd acrylic ingredient which constitute said binder resin with said styrene system ingredient, and as the example, As acrylic acid alkyl ester and methacrylic acid alkyl ester, For example, methyl acrylate, ethyl acrylate, acrylic acid n-butyl, Isobutyl acrylate, acrylic acid ethylhexyl, methyl methacrylate, There are ethyl methacrylate, methacrylic acid n butyl, methacrylic acid isobutyl, lauryl methacrylate, stearyl methacrylate, etc., and acrylic acid n butyl, acrylic acid ethylhexyl, n-butyl methacrylate, and lauryl methacrylate are especially preferred.

[0027]As for this acrylic ingredient, it is preferred that it is desirable still more preferred that it is a thing in within the limits whose glass transition temperature of a copolymer produced by making polymerize under a monomer of said styrene system ingredient and the usual conditions is 40 ** – 80 **, and it is in within the limits whose glass transition temperature is 50 ** – 70 **. However, glass transition temperature of an inside molecular weight polymer (b) is not this limitation.

[0028]With the "insoluble and infusible nature" of the desirable amount polymer of insoluble and infusible nature polymers of an example (c) which constitutes said binder resin. it is "insolubility" and is what says "infusibility" -- **** -- "insolubility" -- AFTM-407-02 (the United States of America.) When it depends on the automotive paint examining method, a press-forming specimen of resin is wrapped in a wire gauze of 300 meshes and it heats under flowing back in acetone for 7 hours, an insoluble solution pitch preferably not less than 95% of thing not less than 90% per weight at the beginning ****, On the other hand, when the above-mentioned acetone insolubility pitch is applied with a descent type flow tester (made by Shimadzu) and "infusibility" applies 10 kg of load at 200 **, the amount of **** for 1 minute of the beginning says a thing below 1 mm from a nozzle of path 0.5x1 m/m.

[0029]Although the amount polymer of polymers (c) has a cross linking agent as a constituent, Such a cross linking agent is a compound which mainly has two or more double bonds of polymerization nature, For example, aromatic divinyl compounds, such as divinylbenzene and divinyl naphthalene, Ethylene glycol dimethacrylate, tetraethylene glycol dimethacrylate, There are diethylene nature carboxylate, such as 1, 3 butanediol dimethacrylate, 1, 6 hexanediol diacrylate, and aryl methacrylate, N, N JIBIRU aniline, divinyl ether, a divinylsulfide, etc. Divinylbenzene, ethylene glycol dimethacrylate, 1, and 6 hexanediol diacrylate is used suitably.

[0030]0.01 to 2% of the weight of a thing is suitably used among monomers from which the amount of cross linking agents constitutes the amount polymer of polymers (c), and 0.04 to 0.8% of the weight of a thing is used especially suitably preferably 0.02 to 1% of the weight still more preferably.

[0031]Since especially the amount polymer of polymers (c) needs to construct a low molecular weight polymer (a) and an inside molecular weight polymer (b), and a matrix, that over which the bridge was constructed by the amount polymer of polymers is used suitably, and very little initiators or polyfunctional initiators are suitably used for a synthetic reaction of the polymer.

[0032]A low molecular weight polymer (a) used by the invention in this application 50 to 100 % of the weight of styrene, And it is a styrene system polymer which contains acrylic acid alkyl ester and/or 50 to 0 % of the weight of methacrylic acid alkyl ester as a monomeric unit, and an especially suitable example is a thing of 70 to 95 % of the weight of styrene, and 30 to 5 % of the weight of acrylic acid n butyl.

[0033]An inside molecular weight polymer (b) is a styrene system polymer which contains 30 to 90 % of the weight of styrene and acrylic acid alkyl ester, and/or 70 to 10 % of the weight of methacrylic acid alkyl ester as a monomeric unit, An especially suitable example is a thing of 50 to 90 % of the weight of styrene, and 50 to 20 % of the weight of acrylic acid n butyl.

[0034]The amount polymer of polymers (c) 50 to 100 % of the weight of styrene, And are acrylic acid alkyl ester and/or 50 to 0 % of the weight of methacrylic acid alkyl ester, and 0.01 to 2 % of the weight (three persons' sum total will be 100 % of the weight) of cross linking agents the styrene system polymer which is contained as a

monomeric unit and which constructed the bridge, and an especially suitable example, They are 60 to 90 % of the weight of styrene, 5 to 20 % of the weight of methacrylic acid n butyl, 30 to 10 % of the weight of acrylic acid n butyl, and a thing of 0.01 to 2 % of the weight (four persons' sum total will be 100 % of the weight) of cross linking agents.

[0035]In a low molecular weight polymer (a), the amount polymer of polymers (c) is [65 – 90 weight section and] 35 – 10 weight section (however, the sum total of a low molecular weight polymer (a) and the amount polymer of polymers (c)). That it is in the range of being 100 weight sections desirable still more preferably, A thing of 30 – 15 weight section is suitably used for 70 – 85 weight section and the amount polymer of insoluble and infusible nature polymers (c), and a low molecular weight polymer (a) receives amount polymer (c) of insoluble and infusible nature polymers 100 weight section, It is desirable still more preferred that an inside molecular weight polymer (b) is in the range of 5 – 50 weight section, and a thing of 10 – 40 weight section is suitably used for an inside molecular weight polymer (b).

[0036]If there are few low molecular weight polymers (a) than 65 weight sections (there are more amount polymers of polymers (c) than 35 weight sections), although offset-proof nature is good, it becomes poor, fixing lower limit temperature rises, and its fixability in a low temperature region is not preferred. If there are more low molecular weight polymers (a) than 85 weight sections (there are few amount polymers of polymers (c) than 15 weight sections), although it is good, it becomes easy to generate hot offset, and temperature width which can be established becomes narrow, and fixability is not preferred.

[0037]It is difficult to acquire the target effect only by filling an optimum range of the above-mentioned low molecular weight polymer (a) and the amount polymer of polymers (c), It is still more preferred that a low molecular weight polymer (a), an inside molecular weight polymer (b), and the amount polymer of polymers (c) fill to homogeneity respectively with mixed resin which carried out compatible distribution using an inside molecular weight polymer (b).

[0038]If there are few inside molecular weight polymers (b) to amount polymer (c) of polymers 100 weight section than five weight sections, although it is good, it becomes easy to generate hot offset, and temperature width which can be established becomes narrow, and fixability is not preferred. An obtained toner becomes weak, and if SUPENTO-izing to a career and minuteness making of a toner are long-term-use-made easy to cause, its toner fogging to toner scattering and an unfilled space part from a career will increase.

[0039]If there are more inside molecular weight polymers (b) to amount polymer (c) of polymers 100 weight section than 50 weight sections, although offset-proof nature is good, it becomes poor, fixing lower limit temperature rises, and its fixability in a low temperature region is not preferred.

[0040]the GPC-molecular-weight peak L_p of a low molecular weight polymer (a) -- 4×10^3 – preferably 5×10^4 , 4×10^3 – 2×10^4 -- further -- desirable -- 5×10^3 – 1.5×10^4 -- and less than 3.5 thing is suitably used for weight-average-molecular-weight (M_w) / number average molecular weight (M_n) of a low molecular weight polymer (a).

[0041]If the GPC-molecular-weight peak L_p of a low molecular weight polymer (a) is lower than 4×10^3 , fixability is good, but its life of a developer is [that a toner tends to cause SUPENTO and minuteness making in a developing machine] short. If the molecular weight peaks L_p are higher than 2×10^4 , although SUPENTO-izing and the minuteness making cannot break out easily, fixability in a low temperature region becomes poor, fixing lower limit temperature rises, and it becomes poor [cold offset temperature], and is not preferred.

[0042]the GPC-molecular-weight peak M_p of an inside molecular weight polymer (b) -- 3×10^4 – 5×10^5 -- desirable -- 5×10^4 – a thing of 8×10^4 – 4×10^5 is used suitably still more preferably 5×10^5 .

[0043]If the GPC-molecular-weight peak M_p of an inside molecular weight polymer (b) is lower than 3×10^4 , although fixability is good, it becomes easy to generate hot offset, temperature width which can be established becomes narrow, and it is not preferred. in order to demonstrate an operation with each individual polymer of a low molecular weight polymer (a) and the amount polymer of polymers (c), although it is thought that it is based on the splice effect of an inside molecular weight polymer to the compatibility of a low molecular weight polymer (a) and the amount polymer of polymers (c), An obtained toner becomes weak, and if SUPENTO-izing to a career and minuteness making of a toner are long-term-use-made easy to cause, its toner fogging to toner scattering and an unfilled space part from a career will increase. If the GPC-molecular-weight peak M_p of an inside molecular weight polymer (b) is higher than 50×10^4 , although offset-proof nature is good, it becomes poor, fixing lower limit temperature rises, and its fixability in a low temperature region is not preferred.

[0044]There is a tendency for relation between an inside molecule and a low molecule to be reversed as it is required for a GPC-molecular-weight peak (M_p) of an inside molecule polymer (b) to be that it is high ($L_p < M_p$) and it is $L_p > M_p$, and for offset-proof nature and endurance to be inferior to a GPC-molecular-weight peak (L_p)

of said low molecule polymer (a).

[0045]Glass transition temperature (T_g) of an inside molecular weight polymer (b) is $0^{\circ}\text{C} - 70^{\circ}\text{C}$, and a thing of the range of $80^{\circ}\text{C} - 160^{\circ}\text{C}$ is used suitably at a descent type flow tester's softening temperature, and a thing whose T_g (s) are $20^{\circ}\text{C} - 55^{\circ}\text{C}$ still more preferably and whose softening temperatures are $90^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$ is used suitably.

[0046]If T_g becomes higher than 160°C more highly than 70°C in softening temperature, offset-proof nature is good, but there is a tendency which becomes poor [fixability in a low temperature region], fixing lower limit temperature rises and there is a tendency which is not preferred. If T_g becomes lower than 80°C lower than 0°C in softening temperature, fixability is good, but there is a tendency for there to be a tendency hot offset becomes easy to generate, and for temperature width which can be established to become narrow. There is also a tendency for the preservability of a toner to worsen.

[0047]If acid value is lower than 0.05 KOHmg/g , resistance of resin which is a main constituent of a toner will be considered to be based on a high thing, but the electrifying characteristic of a career and a toner changes with a hour of use, and there is a tendency for a stable developer not to be obtained. There is a tendency for the polarity of resin to become large if acid value is larger than 2.0 KOHmg/g , and it to become difficult to obtain electrification quantity of a career made into the purpose and a toner. Preferably, a thing of the range of 0.1 to 2.0 KOHmg/g is suitably used for acid value.

[0048]In the developing-negatives method what is called using a binary system developer with which a career which comprises iron powder or a glass bead was mixed by said toner, a toner for electrostatic charge image development obtained by this invention is used suitably for a developer which uses a career which has a resin coating layer.

[0049]A toner of this invention is not limited only to a binary system developer, and can be applied also to a one component system developer which does not use a career, for example, magnetic monocomponent toner which contained magnetic powder in a toner, and nonmagnetic monocomponent toner which does not contain magnetic powder in a toner.

[0050]Generally as a career which has a resin coating layer, iron, nickel, a ferrite, A career covered with an enveloping layer of insulating resin is typical, and the surface of nuclide particles which comprise a glass bead as an insulating resin material, Generally a fluoro-resin, silicon resin, an acrylic resin, styrene acrylic copolymerization resin, polyester resin, and a polybutadiene resin are typical.

[0051]When a developer which uses as an ingredient a toner for electrostatic charge image development obtained by this invention and a career which has a resin coating layer is used, SUPENTO which particle toner adheres on the surface of a carrier particle, and is polluted is able to control the frictional electrification characteristic of few remarkable careers and toners, and it excels in endurance and is suitable for an especially high-speed electro photography machine at a point that a use life is long.

[0052]Main-ingredients resin of binder resin of this invention toner is compoundable by a following method. Namely, a polymerization method generally known, i.e., a mass polymerization method, a suspension polymerization method, After compounding respectively a low molecular weight polymer (a) and an inside molecular weight polymer (b) by a solution polymerization method etc., these polymers can be dissolved in a monomer which polymerizes and turns into the amount polymer of polymers (c), and the appropriate back can compound this mixture with a suspension polymerization method.

[0053]When a low molecular weight polymer (a), an inside molecular weight polymer (b), and the amount polymer of polymers (c) are mixed uniformly and an inside molecular weight polymer (b) exists in the synthetic process, the feature of the above synthesizing method, It is in a point that the state where three polymers of a low molecular weight polymer (a) and the amount polymer of polymers (c) harmonized completely is acquired.

[0054]It can check that it is mixed resin in the state where three polymers, a low molecular weight polymer (a), an inside molecular weight polymer (b), and the amount polymer of polymers (c), carried out compatible distribution uniformly by "a method of presuming a part for gel."

[0055]With "a method of presuming a part for gel." Since a rate of dissolution of soluble components will be affected if a polymer component for which the bridge was constructed in a resin composition and which became a solvent with the amount polymer of polymers (for example, insoluble and infusible nature) constructs a low molecular weight polymer and an inside molecular weight polymer, and a matrix in mixed resin. By measuring a polymerization rate of a polymer component which became meltable to a solvent by fixed time extraction, it can use as a parameter which shows a grade in the state where three polymers carried out uniform compatible distribution. It is defined as tetrahydrofuran (it omits the following THF) insoluble matter with a value measured by a method shown below.

[0056]That is, weighing of about 1 g of the resin is carried out (W_1). [g]After condensing a soluble component which put into an extraction thimble (Toyo Roshi No.86R), was missing from Soxhlet extractor, extracted for 6

hours, using 100–200 ml of THF(s) as a solvent, and was extracted with a solvent, it dries at 100 ** for several hours, and it is basis weight (W_2) about the amount of soluble resinous principles. [g]It carries out and calculates according to the following formulas.

[0057]

THF insoluble matter $= (W_1 - W_2) / W_1 \times 100$ [%]

In mixed resin in the state where three polymers obtained by this invention carried out uniform compatible distribution, THF insoluble matter is preferred and 75 to 95% of thing is used suitably still more preferably 70 to 98%.

[0058]If THF insoluble matter is lower than 70%, a uniform compatible dispersion state is bad, and it becomes easy to generate hot offset, temperature width which can be established becomes narrow, and it is not desirable. If THF insoluble matter is higher than 98%, crosslinking density becomes become high too much and poor [fixability], and is not preferred.

[0059]To a toner for electrostatic charge image development concerning this invention. Suitable paints or a color is blended as colorant, necessity is accepted further, and it is a charge controlling agent (a toner additive of other kinds, such as a release agent and a magnetic body, can be made to be able to blend, and external additives, such as a fluidity modifier and a cleaning assistant, can be processed to a toner surface.).

[0060]As for all the auxiliary—among bonding resin bonding resin, although other styrene resin, polyester system resin, etc. may be blended and used auxiliary in addition to the main bonding resin, 30 or less % of the weight is preferred.

[0061]The toner can obtain a final product (toner) of request particle size distribution whose mean particle diameter is 3–30 micrometers by blending the above—mentioned additive agent with main resinous principles, carrying out mixed fusion uniformly, and classifying with a classifier after pulverizing with an upper jet mill etc. which carried out crushing of the molten mixture if needed [after—cooling].

[0062]Each test method used on these specifications is explained below.

[Molecular weight measurement] A peak position molecular weight of molecular weight distribution to a gel permeation chromatography (GPC). A sample was dissolved in a tetrahydrofuran (THF) by 0.2wt% of concentration using a device equipped with a column (TOSOH GMHx3 **), and it measured at the rate of flow of 1 ml/min at temperature of 20 **. On the occasion of the determination of molecular weight of a sample, logarithm and a count number of a molecular weight of an analytical curve prepared by monodisperse polystyrene standard sample whose molecular weight which this sample has is several sorts chose a measuring condition included within limits used as a straight line.

[0063][Acid value measuring method] After carrying out 400 mg of resin sample weighing, adding 50 ml of acetone and dissolving in N_2 gas atmosphere, Phenol FUTAREN directions liquid (1% ethyl alcohol solution) was titrated by N_2 OH of 1/100N in 1–2 drops, in addition N_2 gas atmosphere, and acid value was computed from a following formula.

[0064]Acid value[KOHmg/g] $= [(x - B) \times f \times 56.1 \times 0.01]$ The factor x of an N_2 OH regulation solution of amount [of / sampling] f:1/100N: A titration value of a sample [ml]

B: A titration value of a blank test [ml]

[0065][Softening temperature measuring method] Basis weight of 1 g of the resin samples was carried out, it measured in Shimazu flow tester CFT500 on condition of for 1x10 mm of nozzle, load [of 30 kg], and heating—rate/of 3 **, and temperature of the halfway point of distance from a flow start to an end was made into softening temperature.

[0066][Glass transition point (T_g)] In a differential scanning calorimeter and Shimazu DSC-30, it measured on condition of for heating—rate/of 10 ** under N_2 gas atmosphere, and a shoulder was set to T_g .

[0067][Copy examination]

** fixable examination (offset nature and minimum fixing temperature)

a commercial electro photography copying machine — converting (what, as for a photo conductor, revolving speed of Se system photo conductor and a fixing roller made variable heating roller temperature in 500 mm/ [sec and] and an anchorage device, and removed an oil application device) — picture **** was performed. Fixing temperature was controlled at 120 ** – 230 **, and the fixability of a picture and offset nature were evaluated.

[0068]500 g of load is put on a fastness—test machine which covered the bottom with suede with minimum fixing temperature here, 5 round—trip ***** and before and after rubbing, optical reflective density is measured for a picture top to which it was fixed through a fixing machine with Macbeth's reflection density plan, and temperature of a fixing roller at the time of a fixing rate by the following definitions exceeding 70% is said.

[0069]fixing rate =(image density [after rubbing] / image density before rubbing) x -- 100%, as a **** pickpocket examination, a half-tone fixed image part is rubbed in paper, and temperature of a fixing roller in case there is no dirt of a fixed image is said again.

[0070]** In a fogging copy examination in the paper, a fogging of a toner to a background (unfilled space part) was measured using Minolta Co., Ltd. make CR-200 color difference meter. When there is little fogging, 0.5% or less of value is shown, and when there is much fogging, 1% or more of value is shown.

[0071]** About preservation stability preservation stability, a grade of generating of condensation when each toner is neglected to a 50 ** thermostat for 24 hours was evaluated.

[0072][Example of the inside molecular weight polymer (b) manufacture-1] To a 50- l . polymerization machine, styrene (st)7.3kg butyl acrylate (BA)2.7kg, After preparing and carrying out the mixture solution of the benzoyl peroxide 22g, add 20 kg of solution of deionized water in which 10 g of polyvinyl alcohol (Gosenol KH-17) was dissolved, heat an inside of a polymerization-under stirring opportunity at 85 **, perform a polymerization reaction for 10 hours, and molecular weight peaks by 26×10^4 . An inside molecular weight polymer of 54 ** of glass transition points (it omits the following Tg) and 142 ** of softening temperatures was obtained.

[0073][Example of the inside molecular weight polymer (b) manufacture-2] To a 50- l . polymerization machine, 3.7 kg of 6.3 kg of styrene butyl acrylate, After preparing and carrying out the mixture solution of the benzoyl peroxide 15g, add 20 kg of solution of deionized water in which 10 g of polyvinyl alcohol (Gosenol KH-17) was dissolved, heat an inside of a polymerization-under stirring opportunity at 90 **, perform a polymerization reaction for 10 hours, and molecular weight peaks by 35×10^4 . While Tg(s) were 30 ** and 115 ** of softening temperatures, a molecular weight polymer was obtained.

[0074][Example of the inside molecular weight polymer (b) manufacture-3] To a 50- l . polymerization machine, 3.2 kg of 6.8 kg of styrene butyl acrylate, After preparing and carrying out the mixture solution of the benzoyl peroxide 31g, 20 kg of solution of deionized water in which 10 g of polyvinyl alcohol (Gosenol KH-17) was dissolved was added, an inside of a polymerization-under stirring opportunity was heated at 90 **, a polymerization reaction was performed for 10 hours, and molecular weight peaks obtained a molecular weight polymer, while Tg(s) were 41 ** and 122 ** of softening temperatures in 19×10^4 .

[0075][Example of the inside molecular weight polymer (b) manufacture-4] To a 50- l . polymerization machine, 3.0 kg of 7.0 kg of styrene butyl acrylate, After preparing and carrying out the mixture solution of the benzoyl peroxide 65g, add 20 kg of solution of deionized water in which 10 g of polyvinyl alcohol (Gosenol KH-17) was dissolved, heat an inside of a polymerization-under stirring opportunity at 90 **, perform a polymerization reaction for 10 hours, and molecular weight peaks by 12×10^4 . While Tg(s) were 47 ** and 123 ** of softening temperatures, a molecular weight polymer was obtained.

[0076]

[Example-1] To a 50- l . polymerization machine, styrene (st)8.6kg butyl acrylate (BA)1.4kg, After preparing and carrying out the mixture solution of the benzoyl peroxide 600g, 20 kg of solution of deionized water in which 10 g of polyvinyl alcohol (Gosenol KH-17) was dissolved was added, an inside of a polymerization-under stirring opportunity was heated at 140 **, a polymerization reaction was performed for 10 hours, and molecular weight peaks obtained a low molecular weight polymer of 11,000.

[0077]To a 50- l . polymerization machine, then, 7.59 kg of the above-mentioned low molecular weight polymers, 0.69 kg of inside molecular weight polymers of example of manufacture-1, and styrene (st)1.34kg butyl acrylate (BA)0.17kg, 0.21 kg of butyl methacrylate (BMA), 1.6 g of divinylbenzene, Kaya ester HTP(Di-t-intylperoxy hexahydroterephthal ate)4g is taught, After carrying out a mixture solution, 20 kg of solution of deionized water in which Gosenol KH-17 and 10 g were dissolved was added, and the inside of a polymerization-under stirring opportunity was heated at 85 **, and after a 12-hour polymerization reaction, 250g of NaOH(s) were supplied 10%, and it riped at 85 ** for 2 hours.

[0078]Drying, washing, and desiccation which are the usual post-processing about the obtained polymer slurry are performed, The mixed resin which carried out compatible distribution was obtained to the homogeneity of 40 copies of inside molecular weight polymers (b) to 81.5 copies of low molecular weight polymers (a) of bead-like LP gas.11,000 Mw/Mn=2.4, 18.5 copies of amount polymers of polymers of insoluble and infusible nature (c), and 100 copies of amount polymers of polymers.

[0079](Check of the amount polymer of insoluble and infusible nature polymers of a desirable example) To the same polymerization machine independently again only the above-mentioned amount polymerization reaction of polymers, Namely, 1.34 kg of styrene, 0.17 kg of butyl acrylate, After teaching and carrying out the mixture solution of 0.12 kg of butyl methacrylate, 2 g of 1-6 hexanediol diacrylate, and the kaya ester HTP3.9g, 20 kg of solution of deionized water in which Gosenol KH-17 and 10 g were dissolved was added, and it reacted similarly. The obtained polymer is 96% of insoluble matter in the examination of AFTM-407-02.

And in said descent type flow tester examination, the amount of **** was the amount polymer of polymers of the insoluble and infusible nature which is 0.9 mm.

[0080]After carrying out grinding mixing of the above, mixed resin 100 weight section which carried out compatible distribution uniformly, carbon black (MA-100) 6 weight section, the amount part of polypropylene wax (550P) duplexs, and the amount part of auriferous color (S-34) duplexs by a ball mill, it often kneaded for 30 minutes with a 140 ** hot calender roll.

[0081]Crushing was carried out by the hammer mill after cooling, and, subsequently the jet mill performed pulverizing. After the pneumatic elutriation machine's having performed the classification for the obtained pulverizing granular material and obtaining a 5-20-micrometer particle, hydrophobic silica (R-972) 0.2 weight section was added, it mixed, and the toner with a mean particle diameter of 10 micrometers was obtained.

[0082]In [when a copy examination is done with a commercial copying machine using the above-mentioned toner and a silicon resin coated carrier, fixing of a picture becomes possible from 145 **, and] 230 **. The clear picture in which there is no dirt by offset of the toner to a ***** fixing roll, after the copy of 100000 sheets does not have toner SUPENTO to a career, and no dirt fogging is like the first stage was acquired. In addition, the obtained test result is described in Table 1. All parts show a weight section.

[0083](Measurement of THF insoluble matter) Said THF insoluble matter of the mixed resin obtained by example-1 is 80.2%.

It was the mixed resin which carried out compatible distribution uniformly.

[0084]

[Example-2] To a 50- μ polymerization machine, 1.4 kg of 8.6 kg of styrene butyl acrylate, After preparing and carrying out the mixture solution of the benzoyl peroxide 800g, 20 kg of solution of deionized water in which 10 g of polyvinyl alcohol (Gosenol KH-17) was dissolved was added, the inside of a polymerization-under stirring opportunity was heated at 140 **, the polymerization reaction was performed for 10 hours, and molecular weight peaks obtained the low molecular weight polymer (a) of 8,000.

[0085]To a 50- μ polymerization machine, then, 7.42 kg of the above-mentioned low molecular weight polymers (a), 0.43 kg of inside molecular weight polymers (b) of example of manufacture-2, and 0.32 kg of 1.61 kg of styrene butyl acrylate, 0.22 kg of butyl methacrylate, 3.2 g of 1-6 hexanediol diacrylate, After teaching and carrying out the mixture solution of the kaya ester HTP(Di-t-intyl peroxy hexahydroterephthal ate)6.6g, 20 kg of solution of deionized water in which Gosenol KH-17 and 10 g were dissolved was added, and it reacted like example-1.

[0086]The obtained polymer 77.5 copies of low molecular weight polymers of bead-like LP gas.8000 Mw/Mn=2.6 (a), The mixed resin which carried out compatible distribution was obtained to the homogeneity of 20 copies of inside molecular weight polymers (b) to 22.5 copies of amount polymers of polymers (c) and 100 copies of amount polymers of polymers of with the AFTM examination insoluble matter of 97%, and an amount of **** of 0.6 mm insoluble and infusible nature. A toner is obtained using the above-mentioned mixed resin like example-1, and the test result is described in Table 1.

[0087]

[Example-3] To a 50- μ polymerization machine, 1.0 kg of 9.0 kg of styrene butyl acrylate, After preparing and carrying out the mixture solution of the benzoyl peroxide 1,000g, 20 kg of solution of deionized water in which 10 g of polyvinyl alcohol (Gosenol KH-17) was dissolved was added, the inside of a polymerization-under stirring opportunity was heated at 140 **, the polymerization reaction was performed for 10 hours, and molecular weight peaks obtained the low molecular weight polymer of 6,000.

[0088]To a 50- μ polymerization machine, then, 7.04 kg of the above-mentioned low molecular weight polymers (a), 0.29 kg of inside molecular weight polymers (b) of example of manufacture-3, and 0.35 kg of 2.06 kg of styrene butyl acrylate, After preparing and carrying out the mixture solution of 0.26 kg of butyl methacrylate, 2.9 g of 1-6 hexanediol diacrylate, and the benzoyl peroxide 2.7g, 20 kg of solution of deionized water in which Gosenol KH-17 and 10 g were dissolved was added, and it reacted like example-1.

[0089]The obtained polymer 72.5 copies of low molecular weight polymers of bead-like LP gas.6000 Mw/Mn=2.3 (a), The mixed resin which carried out compatible distribution was obtained to the homogeneity of 11 copies of inside molecular weight polymers (b) to 27.5 copies of amount polymers of polymers (c) and 100 copies of amount polymers of polymers of with the AFTM examination insoluble matter of 96%, and an amount of **** of 0.4 mm insoluble and infusible nature. A toner is obtained using the above-mentioned mixed resin like example-1, and the test result is described in Table 1.

[0090]

[Example-4] To a 50- μ polymerization machine, 1.0 kg of 8.3 kg of styrene butyl acrylate, After preparing and

carrying out the mixture solution of 0.7 kg of butyl methacrylate, and the benzoyl peroxide 800g, 20 kg of solution of deionized water in which 10 g of polyvinyl alcohol (Gosenol KH-17) was dissolved was added, the inside of a polymerization-under stirring opportunity was heated at 140 **, the polymerization reaction was performed for 10 hours, and molecular weight peaks obtained the low molecular weight polymer (a) of 8,000.

[0091] To a 50- μ l polymerization machine, then, 7.69 kg of the above-mentioned low molecular weight polymers, 0.39 kg of inside molecular weight polymers (b) of example of manufacture-4, and 0.34 kg of 1.48 kg of styrene butyl acrylate, 0.1 kg of butyl methacrylate, 3.9 g of ethylene glycol dimethacrylate, After teaching and carrying out the mixture solution of the kaya ester HTP(Di-t-intyl peroxy hexahydroterephthal ate)4.4g, 20 kg of solution of deionized water in which Gosenol KH-17 and 10 g were dissolved was added, and it reacted like example-1.

[0092] The obtained polymer 80 copies of low molecular weight polymers of bead-like LP gas. 8000 Mw/Mn=2.8, The mixed resin which carried out compatible distribution was obtained to the homogeneity of 20 copies of inside molecular weight polymers (b) to 20 copies of amount polymers of polymers (c) and 100 copies of amount polymers of polymers of with the AFTM examination insoluble matter of 98%, and an amount of **** of 0.5 mm insoluble and infusible nature. A toner is obtained using the above-mentioned mixed resin like example-1, and the test result is described in Table 1.

[0093]

[Comparative example-1] To a 50- μ l polymerization machine, 1.4 kg of 8.6 kg of styrene butyl acrylate, After preparing and carrying out the mixture solution of the benzoyl peroxide 600g, 20 kg of solution of deionized water in which 10 g of polyvinyl alcohol (Gosenol KH-17) was dissolved was added, the inside of a polymerization-under stirring opportunity was heated at 140 **, the polymerization reaction was performed for 10 hours, and molecular weight peaks obtained the low molecular weight polymer (a) of 11,000.

[0094] To a 50- μ l polymerization machine, then, 5.77 kg of the above-mentioned low molecular weight polymers, 3.85 kg of inside molecular weight polymers of example of manufacture-1, and 2.96 kg of styrene, 0.89 kg of butyl acrylate, 4.6 g of 1-6 hexanediol diacrylate, After teaching and carrying out the mixture solution of the kaya ester HTP(Di-t-intyl peroxy hexahydroterephthal ate)8.9g, 20 kg of solution of deionized water in which Gosenol KH-17 and 10 g were dissolved was added, and it reacted like example-1.

[0095] The obtained polymer 60 copies of low molecular weight polymers of bead-like LP gas. 11,000 Mw/Mn=2.5, The mixed resin which carried out compatible distribution was obtained to the homogeneity of ten copies of inside molecular weight polymers to 40 copies of amount polymers of polymers and 100 copies of amount polymers of polymers of with the AFTM examination insoluble matter of 97%, and an amount of **** of 0.7 mm insoluble and infusible nature. A toner is obtained using the above-mentioned mixed resin like example-1, and the test result is described in Table 2.

[0096]

[Example-4] To a 50- μ l polymerization machine, 1.4 kg of 8.6 kg of styrene butyl acrylate, After preparing and carrying out the mixture solution of the benzoyl peroxide 600g, 20 kg of solution of deionized water in which 10 g of polyvinyl alcohol (Gosenol KH-17) was dissolved was added, the inside of a polymerization-under stirring opportunity was heated at 140 **, the polymerization reaction was performed for 10 hours, and molecular weight peaks obtained the low molecular weight polymer of 11,000.

[0097] To a 50- μ l polymerization machine, then, 8.78 kg of the above-mentioned low molecular weight polymers, 0.46 kg of inside molecular weight polymers of example of manufacture-1, and 0.076 kg of 0.593 kg of styrene butyl acrylate, 0.091 kg of butyl methacrylate, the JIBIJIRU benzene 0.8g, After teaching and carrying out the mixture solution of the kaya ester HTP(Di-t-intyl peroxy hexahydroterephthal ate)2.3g, 20 kg of solution of deionized water in which Gosenol KH-17 and 10 g were dissolved was added, and it reacted like example-1.

[0098] The obtained polymer 92 copies of low molecular weight polymers of bead-like LP gas. 11,000 Mw/Mn=2.7, The mixed resin which carried out compatible distribution was obtained to the homogeneity of 60 copies of inside molecular weight polymers to eight copies of amount polymers of polymers and 100 copies of amount polymers of polymers of with the AFTM examination insoluble matter of 96%, and an amount of **** of 0.9 mm insoluble and infusible nature. A toner is obtained using the above-mentioned mixed resin like example-1, and the test result is shown in Table 2.

[0099]

[Comparative example-3] To a 50- μ l polymerization machine, 1.0 kg of 8.3 kg of styrene butyl acrylate, After preparing and carrying out the mixture solution of 0.7 kg of butyl methacrylate, and the benzoyl peroxide 800g, 20 kg of solution of deionized water in which 10 g of polyvinyl alcohol (Gosenol KH-17) was dissolved was added, the inside of a polymerization-under stirring opportunity was heated at 140 **, the polymerization reaction was performed for 10 hours, and molecular weight peaks obtained the low molecular weight polymer of 8,000.

[0100] To a 50- μ l polymerization machine, then, 8.0 kg of the above-mentioned low molecular weight polymers and 0.36 kg of 1.54 kg of styrene butyl acrylate, 0.1 kg of butyl methacrylate, 2 g of 1-6 hexanediol diacrylate, After

teaching and carrying out the mixture solution of the kaya ester HTP(Di-t-intyl peroxy hexahydroterephthal ate) 6.1g, 20 kg of solution of deionized water in which Gosenol KH-17 and 10 g were dissolved was added, and it reacted like example-1.

[0101]The obtained polymer obtained the mixed resin which carried out compatible distribution to the homogeneity of 80 copies of low molecular weight polymers of bead-like LP gas.8,000 Mw/Mn=3.1, and 20 copies of amount polymer [of insoluble and infusible nature] of polymers **. A toner is obtained using the above-mentioned mixed resin like example-1, and the test result is shown in Table 2.

[0102]

[Comparative example-5] To a 50- l polymerization machine, 3.5 kg of 6.5 kg of styrene butyl acrylate, After preparing and carrying out the mixture solution of the benzoyl peroxide 600g, 20 kg of solution of deionized water in which 10 g of polyvinyl alcohol (Gosenol KH-17) was dissolved was added, the inside of a polymerization-under stirring opportunity was heated at 140 **, the polymerization reaction was performed for 10 hours, and the polymer of the average molecular weight 12,000 was obtained.

[0103]6.5 kg of styrene and 3.5 kg of butyl acrylate were made to react with another polymerization machine, and the polymer of the average molecular weight 210,000 was obtained. 6.5 kg of styrene and 3.5 kg of butyl acrylate were made to react with another polymerization machine, and the polymer of the average molecular weight 1,150,000 was obtained. Using 100 copies of polymer mixtures which mixed 60 copies of polymers of the average molecular weight 12,000 obtained at the above-mentioned reaction, 30 copies of polymers of the average molecular weight 210,000, and ten copies of polymers of the average molecular weight 1,150,000, a toner is obtained like example-1 and the test result is shown in Table 2.

[0104]

[Comparative example-6] To a 50- l polymerization machine, 2.0 kg of 8.0 kg of styrene butyl acrylate, After preparing and carrying out the mixture solution of 50 g of divinylbenzene, and the benzoyl peroxide 500g, 20 kg of solution of deionized water in which 10 g of polyvinyl alcohol (Gosenol KH-17) was dissolved was added, the inside of a polymerization-under stirring opportunity was heated at 85 **, the reaction was performed for 10 hours, and the polymer over which the bridge was constructed was obtained. A toner is obtained using the above-mentioned bridge construction resin like example-1, and the test result is shown in Table 2.

[0105]

[Table 1]

	実施例-1	実施例-2	実施例-3	実施例-4
低分子：組成 “：比 Lp Mw/Mn	St/BA 86/14 81.5部 11,000 2.4	St/BA 86/14 77.5部 8,000 2.6	St/BA 90/10 72.5部 6,000 2.3	St/BA/BMA 83/10/7 80部 8,000 2.8
高分子：組成 “：比 AFTM 試験値 フロー・レスタ-	St/BA/BMA 78/10/12 96% 18.5部 0.9mm	St/BA/BMA 75/15/10 97% 22.5部 0.6mm	St/BA/BMA 77/13/10 96% 27.5部 0.4mm	St/BA/BMA 77/18/5 98% 20部 0.5mm
中分子：組成 “：比 Mp	St/BA 高分子100部 73/27 に対して 26×10 ⁴ 40部	St/BA 高分子100部 63/27 に対して 35×10 ⁴ 20部	St/BA 高分子100部 68/32 に対して 1.9×10 ⁴ 11部	St/BA 高分子100部 70/30 に対して 12×10 ⁴ 20部
カーボンブラック (MA-100)	樹脂100部に対して 6部	樹脂100部に対して 6部	樹脂100部に対して 6部	樹脂100部に対して 6部
ワックス (550 P)	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部
荷電制御剤 (S-34)	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部
オフセット (230 °C)	○	◎	◎	◎
最低定着温度 〔°C〕	135°C	145°C	150°C	145°C
紙上かぶり (初期)	0.3%	0.2%	0.2%	0.2%
紙上かぶり (100,000枚)	0.2%	0.2%	0.2%	0.3%
保存安定性	◎	◎	◎	○

[0106]

[Table 2]

	比較例-1	比較例-2	比較例-3	比較例-4	比較例-5	比較例-6
低分子：組成 "：比 L P M _w /M _n	St/BA 86/14 60部 11,000 2.5	St/BA 86/14 92部 11,000 2.7	St/BA/BMA 83/10/7 80部 8,000 3.1	St/BA 86/14 77.5部 8,000 2.8	平均分子量 12,000 60部 平均分子量 210,000 30部 平均分子量 1,150,000 10部 (各重合体の混合物)	架橋された重合体 100部
高分子：組成 "：比 AFTM 試験値 70-75%	St/BA 77/23 97% 40部 0.7mm	St/BA/BMA 78/10/12 96% 8部 0.9mm	St/BA/BMA 77/18/5 98% 20部 0.8mm	St/BA/BMA 75/15/10 98% 22.5部 0.4mm		
中分子：組成 "：比 M P	St/BA 高分子100部 73/27 に対して 26×10 ⁴ 10部	St/BA 高分子100部 73/27 に対して 26×10 ⁴ 60部	なし	St/BA 高分子100部 68/32 に対して 19×10 ⁴ 110部		
カーボンブラック (MA-100)	樹脂100部に対して 6部	樹脂100部に対して 6部	樹脂100部に対して 6部	樹脂100部に対して 6部	樹脂100部に対して 6部	樹脂100部に対して 6部
ワックス (550 P)	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部
荷電制御剤 (S-34)	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部
オフセット (230 °C)	◎	×	×	◎	◎	○
最低定着温度 [°C]	190°C	135°C	145°C	180°C	185°C	180°C
紙上かぶり (初期)	0.2%	0.2%	0.3%	0.2%	0.4%	0.3%
紙上かぶり (100,000枚)	0.3%	1.2% (かぶり多い)	2.0% (著しいかぶり)	0.2%	2.1% (著しいかぶり)	1.0% (かぶり多い)
保存安定性	◎	△	◎	◎	×	◎

[0107]

[Effect of the Invention] This invention relates to the toner for developing the electrostatic charge image formed in a xerography, an electrostatic printing method, an electrostatic recording method, etc. In the developer containing the career which the toner obtained by this invention was [career] excellent in un-offsetting nature, fixability, the grindability at the time of manufacture, and the development nature at the time of the blocking resistance (cohesionless) image formation at the time of preservation, and had the surface covered with resin, With the high preventive effect over SUPENTO-izing of the toner of a career maintained, even if it uses it for a long time, electrification quantity distribution shows narrowly the outstanding physical properties that there are not generating of a reverse electrification nature toner, image quality deterioration, and natural complexion dirt.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-158280

(43)公開日 平成 5 年(1993) 6 月25日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/ 08

3 2 5

3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平3-349462

(22)出願日 平成 3 年(1991)12月 9 日

(71)出願人 000004592

日本カーバイド工業株式会社

東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号

(72)発明者 久保 尚人

神奈川県横浜市磯子区洋光台 3 -24-26

(72)発明者 丸山 正俊

神奈川県平塚市夕陽ヶ丘13- 6

(72)発明者 芹沢 洋

神奈川県藤沢市大庭5194

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【目的】 本発明は良好な定着性、優れた非オフセット性、耐ブロッキング耐久性を有する静電荷像を現像するためのトナーを得るものである。

【構成】 結合樹脂と着色剤とを主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、該結合樹脂が

(a) GPC分子量ピーク (Lp) が $4 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ で且つその重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn) が3.5未満であるスチレン系共重合体である低分子量重合体と

(b) GPC分子量ピーク (Mp) が $3 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ であるスチレン系共重合体である中分子量重合体と

(c) 架橋されたスチレン系共重合体である高分子量重合体とを特定量含有する静電荷像現像用トナーである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結合樹脂と着色剤とを主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、該結合樹脂が

(a) GPC分子量ピーク L_p が $4 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ で且つその重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)が、3.5未満であるスチレン系共重合体である、低分子量重合体と

(b) GPC分子量ピーク (Mp)が $3 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ であるスチレン系共重合体である中分子量重合体と

(c) 架橋されたスチレン系共重合体である高分子量重合体とを含有し該低分子量重合体(a)と該高分子量重合体(c)の合計当り、該低分子量重合体(a)が65~90重量部及び該高分子量重合体(c)が35~10重量部であり(但し、低分子量重合体(a)と高分子量重合体(c)の合計は100重量部である) $L_p < M_p$ であり且つ、該高分子量重合体(c)100重量部に対して該中分子量重合体(b)が5~60重量部であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】 該高分子重合体(c)が不溶不融性高分子重合体(c)であることを特徴とする請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】 該結着樹脂の酸価が0.05~2.0KOHmg/gであることを特徴とする請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】 該結着樹脂が懸濁重合法によって低分子量重合体(a)と中分子量重合体(b)との重合を行ない、モノマーに溶解した後不溶不融性高分子量重合体(c)を重合することにより得られる低分子量重合体(a)と中分子量重合体(b)と不溶不融性高分子量重合体(c)とが均一に相溶分散した混合樹脂であることを特徴とする請求項 1~3 いずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電印刷法、静電記録法などにおいて形成される静電荷像を現像するためのトナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に静電荷像現像用トナーは樹脂成分、顔料もしくは染料からなる着色剤成分および離型剤、電荷制御剤等の添加成分によって構成されており、樹脂成分としては天然または合成樹脂が単独または適宜混合して使用されている。近年急速に技術開発が進められた乾式現像方式に適したトナーに対してもその樹脂成分に関し多くの改良技術が提案されている。特に高速度複写を目的とする電子写真複写機においては、加熱ローラ一定着法が採用され、静電記録体(感光ドラム)上に現像によって得られたトナー像を一旦紙などの転写シートに転写した後、該転写シートを加熱圧着を行う定着ローラに通してトナー像をシートに融着させて定着が行なわれる。

【0003】 斯かる定着の方法としては種々のものが知られているが、特に加熱ローラ定着機に代表される接触

加熱定着方式は、熱板定着器などの無接触加熱定着方式に比して熱効率が高い点で優れており、特に高速度定着が可能である点で好ましい。

【0004】 この接触加熱定着方式においては、トナーのバインダー樹脂の物性、コピー速度、消費電力の大きさ、像形成装置の保守その他の作業性の観点から、通常150~220℃の温度範囲内で定着が遂行される。

【0005】 そこでこの定着方式に供されるトナーにおいては、定着温度において確実に定着が達成されるよう、バインダー樹脂に低分子量重合体を含有させトナー粘度を下げると共に接触加熱ローラにトナーの一部が付着することによるオフセット現象が生じないように、当該バインダー樹脂に高分子量重合体を含有させトナー弾性率を上げることが好ましいとされている。

【0006】 又、高速度複写を目的とする電子写真複写機においては、キャリア粒子とトナー粒子との混合物からなる謂ゆる二成分系乾式現像剤がよく用いられている。この二成分系乾式現像剤は、比較的大きなキャリア粒子表面上に微小なトナー粒子が両粒子の摩擦により発生した電気力により保持されており、静電潜像に近接されると静電潜像が形成する電界によるトナー粒子に対する該潜像方向への吸引力が、トナー粒子とキャリア粒子間の結合力に打ち勝ってトナー粒子は静電潜像上に吸引付着されて静電潜像が可視化されるものである。そして、現像剤は現像によって消費されたトナーを補充しながら反復使用される。

【0007】 従って、キャリアは長期間の使用で、常にトナー粒子を所望とする極性で、且つ十分な帯電量に摩擦帯電しなければならない。しかしながら従来の現像剤は、粒子間の衝突又は粒子と現像装置との衝突等の機械的衝突又はこれらによる発熱でキャリア表面にトナー膜が形成され、所謂スペント化が生じ、更にはトナー粒子の破碎、角とれ等による微細化が生じ、キャリアの帯電特性が使用時間と共に悪化し、現像剤全体を取換える必要が生じる。

【0008】 このようなスペント化を防止すると共に長期間の使用で、常に安定な帯電量を得る為、従来よりキャリア表面に種々の樹脂を被覆する方法が提案されているがいまだ満足に行くものは得られていない。

【0009】 特に、高速度複写を目的とする電子写真複写機用トナーにおいては確実な定着性を達成されるように低分子量重合体量を多く用いられる事及び高速度現像装置内で更に強い機械的衝突を受ける事等によりスペント化及びトナー微細化による現像剤の劣化を起し易い。

【0010】 更に高速度複写においては、コピーの枚数が増え1台当りのトナー消費量が增大するので、特に現像剤劣化の防止を行ない現像剤全体を取換えるメンテナンス回数を減らす事が望まれた。

【0011】 又、仮に要求される特性が定着性と非オフ

セット性のみである場合であっても、バインダー樹脂が単に高分子量重合体と低分子量重合体とを含有することのみでは不十分であって、更にそれらの重合体が互に相溶して渾然一体となった状態でバインダー樹脂に含有されることが必要であり、トナーの製造時、保存時或いは像形成時などにおいて互に分離しないものであることが要請される。

【0012】これは、そのような状態にあつて初めて低分子量重合体による定着性と高分子量重合体による非オフセット性が同時に発揮されるからであつて、単に共存した状態では各々の重合体が個別の作用を発揮するためにトナーとして目的の効果をj得ることはできないからである。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上の如き事情に基いてなされたものであつて、その目的とするところは、非オフセット性、定着性、製造時の粉碎性、保存時の耐ブロッキング性（非凝集性）、像形成時の現像性、において良好な特性を有する静電荷像現像用トナーを提供するにある。

【0014】本発明の他の目的は、樹脂で表面を被覆されたキャリアを含む現像剤において、前記キャリアのトナーのスペント化とトナー微細化に対する高い現像剤劣化防止効果を維持したまま、長時間使用しても帯電量分布が狭く、且つ逆帯電性トナーの発生、画質劣化、地肌汚れない静電潜像用現像剤を提供するものであり、

【0015】更には、環境変化、例えば、湿度変化などによるトナー帯電量変化を少なく抑えて、常に安定した画像を形成しうる現像剤を提供することにある。一般に帯電量は、低湿時には高く、高温時には低くなり、これによって画像の品質も変化してくるが、本発明現像剤は、この様な欠点をも改良したものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は結合樹脂と着色剤とを主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、該結合樹脂が

【0017】(a) GPC分子量ピーク L_p が $4 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ で且つその重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)が、3.5未満であるスチレン系共重合体である、低分子量重合体と

【0018】(b) GPC分子量ピーク(Mp)が $3 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ であるスチレン系共重合体である中分子量重合体と

【0019】(c) 架橋されたスチレン系共重合体である高分子量重合体と

【0020】を含有し該低分子量重合体(a)と該高分子量重合体(c)の合計当り、該低分子量重合体(a)が65~90重量部及び該高分子量重合体(c)が35~10重量部であり（但し、低分子量重合体(a)と高分子量重合体(c)の合計は100重量部である） $L_p < M_p$ であり、

【0021】且つ、該不溶不融性高分子量重合体(c)100

重量部に対して該中分子量重合体(b)が5~60重量部であることを特徴とする静電荷像現像用トナーを提供するものであり、

【0022】該結着樹脂の酸価が0.1~2.0KOHmg/gであることを特徴とする静電荷像現像用トナーが好ましく、該結着樹脂が懸濁重合法によって低分子量重合体(a)と中分子量重合体(b)との重合を行ない、モノマーに溶解した後に不溶不融性高分子量重合体(c)を重合することにより得られる低分子量重合体(a)と中分子量重合体(b)と高分子量重合体(c)とが均一に相溶分散した混合樹脂であることを特徴とする静電荷像現像用トナーが好ましく、該高分子重合体(c)が不溶不融性高分子重合体(c)がより好ましく、

【0023】又、該静電荷像現像用トナーが樹脂被覆層を有するキャリアを使用する現像剤に適することを特徴とする静電荷像現像用トナが好ましい。

【0024】かくして本発明による静電荷像現像用トナーは、従来のトナーに比べて定着可能な最低温度が低くて良好な定着性を有し、これを損うことなく、優れた非オフセット性及び耐ブロッキング性を具え、製造時の粉碎性が良好であり摩擦帯電性が好適であつて優れた現像性が発揮され、しかも樹脂被覆層を有するキャリアを用いた現像剤において現像剤劣化が起こりにくく繰り返し使用時の耐久性が大きい卓越した性能を有するものである。

【0025】前記結着剤樹脂の構成単位となるスチレン系成分を与えるものはいわゆるスチレン系モノマーであり、その具体例としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどを挙げることができるが、このうちスチレンが最も好ましい。

【0026】前記スチレン系成分と共に前記結着剤樹脂を構成する第1のアクリル系成分及び第2のアクリル系成分を与えるものはいわゆるアクリル系モノマーであり、その具体例としては、アクリル酸アルキルエステル及びメタアクリル酸アルキルエステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタアクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル等があり、特にアクリル酸n-ブチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸ラウリルが好ましい。

【0027】このアクリル系成分は、前記スチレン系成分のモノマーと通常の条件下で重合せしめて得られる共重合体のガラス転移温度が40℃～80℃の範囲内にあるものである事が好ましく、更に好ましくは、ガラス転移温度が50℃～70℃の範囲内にある事が好ましい。但し、中分子量重合体(b)のガラス転移温度はこの限りではない。

【0028】前記結着剤樹脂を構成する好ましい例の不溶不融性高分子量重合体(c)の「不溶不融性」とは、「不溶性」であり且つ「不融性」をいうものであり、ここで「不溶性」とはASTM-407-02（アメリカ合衆国、自動車塗料試験法）に拠り、樹脂のプレス成形試験片を300メッシュの金網で包みアセトン中で還流下7時間加熱したとき不溶解樹脂分が当初重量当り90%以上好ましくは95%以上のものをいふ、一方「不融性」とは、上記アセトン不溶性樹脂分を降下式フローテスター（島津製作所製）にて、200℃で10Kgの荷重をかけたときに径0.5×1mmのノズルから最初の1分間の融出量が1mm未満のものをいう。

【0029】又、高分子量重合体(c)は、架橋剤を構成成分として有するが、このような架橋剤は主に重合性の二重結合を二個以上持つ化合物で、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族ジビニル化合物、エチレングリコール・ジメタクリレート、テトラエチレングリコール・ジメタクリレート、1,3ブタンジオール・ジメタクリレート、1,6ヘキサンジオール・ジアクリレート、アリアル・メタクリレート、等のジエチレン性カルボン酸エステル、N,Nジビルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド等がある。ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、1,6ヘキサンジオール・ジアクリレートが好適に使用される。

【0030】また、架橋剤量は高分子量重合体(c)を構成するモノマーの内、0.01～2重量%のものが好適に使用され、更に好ましくは0.02～1重量%、特に好ましくは、0.04から0.8重量%のものが好適に使用される。

【0031】特に高分子量重合体(c)は、低分子量重合体(a)及び中分子量重合体(b)とマトリックスを組む必要があるため、高分子量重合体に架橋されたものが好適に使用され、その重合体の合成反応には、極少量の開始剤又は多官能性開始剤が好適に用いられる。

【0032】本願発明で用いられる低分子量重合体(a)はスチレン50～100重量%、及びアクリル酸アルキルエステル及び／又はメタアクリル酸アルキルエステル50～0重量%をモノマー単位として含有してなるスチレン系重合体であり、殊に好適な例は、スチレン70～95重量%及びアクリル酸nブチル30～5重量%のものである。

【0033】また中分子量重合体(b)は、スチレン30～90重量%、及びアクリル酸アルキルエステル及び／又はメタアクリル酸アルキルエステル70～10重量%をモノマー単位として含有してなるスチレン系重合体であり、殊

に好適な例は、スチレン50～90重量%及びアクリル酸nブチル50～20重量%のものである。

【0034】また高分子量重合体(c)は、スチレン50～100重量%、及びアクリル酸アルキルエステル及び／又はメタアクリル酸アルキルエステル50～0重量%及び架橋剤0.01～2重量%（三者の合計が100重量%となる）をモノマー単位として含有してなる架橋したスチレン系重合体であり、殊に好適な例は、スチレン60～90重量%、メタアクリル酸nブチル5～20重量%、アクリル酸nブチル30～10重量%及び架橋剤0.01～2重量%（四者の合計が100重量%となる）のものである。

【0035】また、低分子量重合体(a)が65～90重量部と、高分子量重合体(c)が35～10重量部（但し、低分子量重合体(a)と高分子量重合体(c)の合計は、100重量部である）の範囲にある事が好ましく、更に好ましくは、低分子量重合体(a)が70～85重量部と不溶不融性高分子量重合体(c)が30～15重量部のものが好適に使用され、且つ、不溶不融性高分子量重合体(c)100重量部に対して、中分子量重合体(b)が5～50重量部の範囲にある事が好ましく、更に好ましくは中分子量重合体(b)が10～40重量部のものが好適に使用される。

【0036】低分子量重合体(a)が65重量部より少ないと（高分子量重合体(c)が35重量部より多い）耐オフセット性は良好であるが低温領域での定着性は不良となり定着下限温度が上昇し好ましくない。また低分子量重合体(a)が85重量部より多いと（高分子量重合体(c)が15重量部より少ない）定着性は良好であるがホット・オフセットが発生しやすくなり、定着可能温度幅が狭くなり好ましくない。

【0037】上記低分子量重合体(a)と高分子量重合体(c)の好適範囲を満たすだけでは目的の効果を得る事が難しく、中分子量重合体(b)を用いて低分子量重合体(a)と中分子量重合体(b)と高分子量重合体(c)とが各々均一に相溶分散した混合樹脂により満たすことが更に好ましい。

【0038】また、高分子量重合体(c)100重量部に対して、中分子量重合体(b)が5重量部より少ないと、定着性は良好であるがホット・オフセットが発生しやすくなり、定着可能温度幅が狭くなり好ましくない。また得られたトナーは脆くなり、キャリアへのスペント化及びトナーの微細化を起こし易く、長期間使用するとキャリアからのトナー飛散及び余白部へのトナーかぶりが増える。

【0039】また、高分子量重合体(c)100重量部に対して、中分子量重合体(b)が50重量部より多いと耐オフセット性は良好であるが低温領域での定着性は不良となり定着下限温度が上昇し好ましくない。

【0040】低分子量重合体(a)のGPC分子量ピークLpが $4 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ 、好ましくは、 $4 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ 、更に好ましくは $5 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^4$ で且つ低分子量重合体(a)の

重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)が3.5未満のものが好適に使用される。

【0041】低分子量重合体(a)のGPC分子量ピークLpが 4×10^3 より低いと定着性は良好であるが、現像機中でトナーがスペント及び微細化を起こし易く現像剤の寿命が短い。又、分子量ピークLpが 2×10^4 より高いと、スペント化及び微細化は起きにくい低温領域での定着性は不良となり、定着下限温度が上昇し、かつコールド・オフセット温度も不良となり好ましくない。

【0042】中分子量重合体(b)のGPC分子量ピークMpが $3 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ 好ましくは、 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ 、更に好ましくは、 $8 \times 10^4 \sim 4 \times 10^5$ のものが好適に使用される。

【0043】中分子量重合体(b)のGPC分子量ピークMpが 3×10^4 より低いと定着性は良好であるがホット・オフセットが発生しやすくなり定着可能温度幅が狭くなり好ましくない。更に、低分子量重合体(a)と高分子量重合体(c)との相溶性への中分子量重合体の継ぎ効果によるものと考えられるが低分子量重合体(a)と高分子量重合体(c)の各々の重合体が個別の作用を発揮する為に、得られたトナーは脆くなり、キャリアへのスペント化及びトナーの微細化を起こし易く、長期間使用すると、キャリアからのトナー飛散及び余白部へのトナーかぶりが増える。中分子量重合体(b)のGPC分子量ピークMpが 50×10^4 より高いと耐オフセット性は良好であるが低温領域での定着性は不良となり、定着下限温度が上昇し好ましくない。

【0044】また前記低分子重合体(a)のGPC分子量ピーク(Lp)より中分子重合体(b)のGPC分子量ピーク(Mp)が高い(Lp<Mp)であることが必要であり、Lp>Mpであると中分子と低分子の関係が逆転することとなり耐オフセット性、耐久性が劣る傾向がある。

【0045】更に、中分子量重合体(b)のガラス転移温度(Tg)は $0^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ で且つ降下式フローテスターの軟化点は $80^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ の範囲のものが好適に使用され、更に好ましくはTgが $20^\circ\text{C} \sim 55^\circ\text{C}$ で且つ軟化点が $90^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ のものが好適に使用される。

【0046】Tgが 70°C より高く、且つ軟化点が 160°C より高くなると耐オフセット性は良好であるが、低温領域での定着性は不良となる傾向があり定着下限温度が上昇し好ましくない傾向がある。又、Tgが 0°C より低く、且つ軟化点が 80°C より低くなると定着性は良好であるがホット・オフセットが発生しやすくなる傾向があり定着可能温度幅が狭くなる傾向がある。又、トナーの保存性が悪くなる傾向もある。

【0047】酸価が 0.05KOHmg/g より低いとトナーの主構成成分である樹脂の抵抗が高い事によって考えられるがキャリアとトナーとの帯電特性が使用時間と共に変化し、安定な現像剤が得られない傾向がある。又、酸価が 2.0KOHmg/g より大きいと樹脂の極性が大きくなり、目的とするキャリアとトナーの帯電量を得ることが難しく

なる傾向がある。好ましくは、酸価が 0.1 から 2.0KOHmg/g の範囲のものが好適に使用される。

【0048】本発明により得られる静電荷像現像用トナーは、鉄粉或いはガラスビーズなどより成るキャリアが前記トナーに混合されたいわゆる二成分系現像剤を用いる現像法において、樹脂被覆層を有するキャリアを使用する現像剤に好適に用いられる。

【0049】更に、本発明のトナーは、二成分系現像剤のみに限定するものではなく、キャリアを用いない一成分系現像剤、例えばトナー中に磁性粉を含有した磁性一成分トナー、トナー中に磁性粉を含有しない非磁性一成分トナーについても適用できる。

【0050】樹脂被覆層を有するキャリアとしては、一般に鉄、ニッケル、フェライト、ガラスビーズより成る核体粒子の表面を絶縁性樹脂の被覆層により被覆したキャリアが代表的なものであり、絶縁性樹脂材料としては、一般にフッ素樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、ポリブタジエン樹脂が代表的なものである。

【0051】本発明により得られる静電荷像現像用トナーと樹脂被覆層を有するキャリアとを成分とする現像剤を用いた場合、キャリア粒子の表面にトナー粒子が付着して汚染されるスペントが著しく少ない、キャリアとトナーの摩擦帯電特性を制御することが可能であり、耐久性に優れ使用寿命が長い点で特に高速の電子写真機に好適である。

【0052】本発明トナーのバインダー樹脂の主成分樹脂は例えば下記の方法によって合成することができる。即ち一般的に知られている重合方法、即ち塊状重合法、懸濁重合法、溶液重合法などにより低分子量重合体(a)と中分子量重合体(b)とを各々合成を行なった後に、これら重合体を、重合されて高分子量重合体(c)となる単量体に溶解し、然る後この混合物を懸濁重合法により合成する事ができる。

【0053】以上の合成方法の特徴は、その合成過程において、低分子量重合体(a)と中分子量重合体(b)と高分子量重合体(c)とが均一に混合され、中分子量重合体(b)が存在することにより、低分子量重合体(a)と高分子量重合体(c)の3つの重合体が渾然一体となった状態が得られる点にある。

【0054】低分子量重合体(a)と中分子量重合体(b)と高分子量重合体(c)の3つの重合体が均一に相溶分散した状態の混合樹脂である事は「ゲル分を推定する方法」により確認できる。

【0055】「ゲル分を推定する方法」とは、樹脂組成物中の架橋されて溶媒に(例えば不溶不融性)高分子量重合体となったポリマー成分が混合樹脂中で低分子量重合体及び中分子量重合体とマトリックスを組むと可溶性成分の溶出速度に影響を与えるので一定時間抽出による溶媒に対して可溶となったポリマー成分の重合割合を測

定する事により、3つの重合体の均一相溶分散した状態の程度を示すパラメーターとして使うことができる。以下に示す方法により測定された値をもってテトラヒドロフラン（以下THFと略す）不溶分と定義する。

【0056】すなわち、約1gの樹脂を秤量し（ W_1 [g]）、円筒濾紙（東洋濾紙製No. 86R）に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF100~200mlを用いて6時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分を濃縮した後、100℃で数時間乾燥し可溶性樹脂成分量を坪量（ W_2 [g]）し、以下の式に従って計算する。

【0057】

THF不溶分 = $(W_1 - W_2) / W_1 \times 100$ [%]

本発明で得られた3つの重合体の均一相溶分散した状態の混合樹脂においては、THF不溶分が好ましくは70~98%、更に好ましくは75~95%のものが好適に使用される。

【0058】THF不溶分が70%より低いと、均一相溶分散状態が悪く、ホット・オフセットが発生しやすくなり定着可能温度幅が狭くなり好ましくない。又THF不溶分が98%より高いと、架橋密度が高くなり過ぎ、定着性が不良となり好ましくない。

【0059】また、本発明に係る静電荷像現像用トナーには、適当な顔料または染料が着色剤として配合され更に必要に応じて電荷制御剤、（離型剤・磁性体などの他の種類のトナー添加剤を配合せしめることができ、流動性改質剤、クリーニング助剤などの外添剤をトナー表面に処理する事ができる。

【0060】また、メインの結合樹脂以外に補助的に他のスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等をブレンドして使用してもよいが、全結合樹脂中補助的結合樹脂は30重量%以下が好ましい。

【0061】トナーは、主要樹脂成分に上記添加剤を配合して均一に混合溶融し、溶融混合物を冷却後必要に応じ粗砕した上ジェットミル等で微粉碎のち、分級機で分級することにより、平均粒径が3~30 μ mの所望粒度分布の最終製品（トナー）を得る事ができる。

【0062】本明細書で使用する各試験方法を以下に説明する。

〔分子量測定法〕分子量分布のピーク位置分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）に、カラム（東ソー製GMH×3本）を装着した装置を用いて試料をテトラヒドロフラン（THF）に0.2wt%の濃度で溶解し、温度20℃において1ml/minの流速で測定を行った。なお試料の分子量測定に際しては該試料の有する分子量が数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択した。

【0063】〔酸価測定法〕樹脂試料400mg秤量し、アセトン50mlを加え N_2 ガス雰囲気中で溶解した後、フェノールフタレン指示液（1%エチルアルコール溶液）を1~

2滴加えて、 N_2 ガス雰囲気中で1/100Nの N_2 OHで滴定を行い、次式より酸価を算出した。

【0064】酸価 [KOHmg/g] = $[(x - B) \times f \times 56.11 \times 0.01] \div$ 試料採取量

f: 1/100Nの N_2 OH規定溶液のファクター

x: 試料の滴定量 [ml]

B: 空試験の滴定量 [ml]

【0065】〔軟化点測定法〕樹脂試料1gを坪量し、島津フローテスターCFT500において、ノズル1×10mm、荷重30kg、昇温速度3℃/分の条件で測定を行ない、フロー開始から終了までの距離の中間点の温度を軟化点とした。

【0066】〔ガラス転移点(Tg)〕示差走査熱量計、島津DSC-30において、 N_2 ガス雰囲気下、昇温速度10℃/分の条件で測定を行ない、ショルダーをTgとした。

【0067】〔複写試験〕

① 定着性試験（オフセット性及び最低定着温度）

市販の電子写真複写機を改造して（感光体はSe系感光体、定着ローラーの回転速度は500mm/sec、定着装置中のヒートローラー温度を可変にし、オイル塗布装置を除去したもの）にて画像出しを行った。定着温度を120℃~230℃にコントロールし、画像の定着性、オフセット性を評価した。

【0068】ここでの最低定着温度とは底面をスウェードでカバーした堅ろう度試験機に500gの荷重を載せ、定着機を通して定着された画像の上を5往復こすり、こする前後でマクベス社の反射濃度計にて光学反射密度を測定し、以下の定義による定着率が70%を超える際の定着ローラーの温度をいう。

【0069】定着率 = $(\text{こすった後の像濃度} / \text{こする前の像濃度}) \times 100\%$

また、紙こすり試験として、ハーフ・トーン定着画像部を、紙でこすり、定着画像の汚れがない時の定着ローラーの温度をいう。

【0070】② 紙上かぶり

複写試験においてバック・グラウンド（余白部）へのトナーのかぶりは、ミノルタ社製CR-200色彩色差計を用いて測定した。かぶりが少ない場合は0.5%以下の値をかぶりが多い場合は1%以上の値を示す。

【0071】③ 保存安定性

保存安定性については、各トナーを50℃の恒温槽に24時間放置したときの凝集の発生の程度を評価した。

【0072】〔中分子量重合体(b)、製造例-1〕50リットルの重合機にスチレン(st)7.3kgアクリル酸ブチル(BA)2.7kg、過酸化ベンゾイル22gを仕込み混合溶解させた後、ポリビニルアルコール（ゴーセノールKH-17）10gを溶解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え攪拌下重合機内部を85℃に加熱して10時間重合反応を行ない分子量ピークが 26×10^4 で、ガラス転移点（以下Tgと略す）54℃、軟化点142℃の中分子量重合体を得た。

【0073】〔中分子量重合体(b)、製造例-2〕50リットルの重合機にスチレン6.3kg、アクリル酸ブチル3.7kg、過酸化ベンゾイル15gを仕込み混合溶解させた後、ポリビニルアルコール（ゴーセノールKH-17）10gを溶解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え攪拌下重合機内部を90℃に加熱して10時間重合反応を行ない分子量ピークが 35×10^4 で、 T_g が30℃、軟化点115℃の中分子量重合体を得た。

【0074】〔中分子量重合体(b)、製造例-3〕50リットルの重合機にスチレン6.8kg、アクリル酸ブチル3.2kg、過酸化ベンゾイル31gを仕込み混合溶解させた後、ポリビニルアルコール（ゴーセノールKH-17）10gを溶解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え攪拌下重合機内部を90℃に加熱して10時間重合反応を行ない分子量ピークが 19×10^4 で T_g が41℃、軟化点122℃の中分子量重合体を得た。

【0075】〔中分子量重合体(b)、製造例-4〕50リットルの重合機にスチレン7.0kg、アクリル酸ブチル3.0kg、過酸化ベンゾイル65gを仕込み混合溶解させた後、ポリビニルアルコール（ゴーセノールKH-17）10gを溶解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え攪拌下重合機内部を90℃に加熱して10時間重合反応を行ない分子量ピークが 12×10^4 で、 T_g が47℃、軟化点123℃の中分子量重合体を得た。

【0076】

【実施例-1】50リットルの重合機にスチレン(st)8.6kg、アクリル酸ブチル(BA)1.4kg、過酸化ベンゾイル600gを仕込み混合溶解させた後、ポリビニルアルコール（ゴーセノールKH-17）10gを溶解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え攪拌下重合機内部を140℃に加熱して10時間重合反応を行ない分子量ピークが11,000の低分子量重合体を得た。

【0077】続いて、50リットルの重合機に上記低分子量重合体7.59kgと製造例-1の中分子量重合体0.69kgとスチレン(st)1.34kg、アクリル酸ブチル(BA)0.17kg、メタアクリル酸ブチル(BMA)0.21kg、ジビニルベンゼン1.6g、カヤエステルHTP(Di-t-intylperoxy hexahydroterephthalate)4gを仕込み、混合溶解させた後、ゴーセノールKH-17、10gを溶解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え、攪拌下重合機内部を85℃に加熱して12時間重合反応後、10%NaOHを250g投入して85℃で2時間熟成した。

【0078】得られた重合体スラリーを通常の後処理である脱水、洗浄および乾燥を行ない、ビーズ状のLP. 11,000Mw/Mn=2.4の低分子量重合体(a)81.5部、不溶不融性の高分子量重合体(c)18.5部、及び高分子量重合体100部に対して、中分子量重合体(b)40部の均一に相溶分散した混合樹脂を得た。

【0079】（好ましい例の不溶不融性高分子量重合体の確認）また、別に同様の重合機に上記高分子量重合反応のみを、すなわち、スチレン1.34kg、アクリル酸ブチル0.17kg、メタアクリル酸ブチル0.12kg、1-6ヘキサジオール・ジアクリレート2g、カヤエステルHTP3.9gを仕込み混合溶解させた後、ゴーセノールKH-17、10gを溶

解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え、同様に反応した。得られた重合体は、AFTM-407-02の試験において不溶分96%であり、かつ、前記降下式フローテスター試験において融出量は、0.9mmである不溶不融性の高分子量重合体であった。

【0080】前記、均一に相溶分散した混合樹脂100重量部、カーボンブラック(MA-100)6重量部、ポリプロピレン・ワックス(550P)2重量部、含金染料(S-34)2重量部をボールミルで粉碎混合した後、140℃の熱ロールで30分間よく混練した。

【0081】冷却後、ハンマーミルで粗砕し、次いでジェットミルで微粉碎を行なった。更に得られた微粉碎粉体を風力分級機にて分級を行ない5~20 μ mの粒子を得た後、疎水性シリカ(R-972)0.2重量部を加えて混合し、平均粒子径10 μ mのトナーを得た。

【0082】上記トナーとシリコン樹脂被覆キャリアを用いて市販の複写機で複写試験を行なったところ画像の定着は145℃から可能となり230℃においても加熱定着ロールへのトナーのオフセットによる汚れはなく100000枚の複写後もキャリアへのトナー・スペントがなく初期と同様、汚れカブリのない鮮明な画像が得られた。その他得られた試験結果を表1に記す。また部はすべて重量部を示す。

【0083】（THF不溶分の測定）実施例-1で得られた混合樹脂の、前記THF不溶分は、80.2%であり、均一に相溶分散した混合樹脂であった。

【0084】

【実施例-2】50リットルの重合機にスチレン8.6kg、アクリル酸ブチル1.4kg、過酸化ベンゾイル800gを仕込み混合溶解させた後、ポリビニルアルコール（ゴーセノールKH-17）10gを溶解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え攪拌下重合機内部を140℃に加熱して10時間重合反応を行ない分子量ピークが8,000の低分子量重合体(a)を得た。

【0085】続いて、50リットルの重合機に上記低分子量重合体(a)7.42kgと製造例-2の中分子量重合体(b)0.43kgとスチレン1.61kg、アクリル酸ブチル0.32kg、メタアクリル酸ブチル0.22kg、1-6ヘキサジオール・ジアクリレート3.2g、カヤエステルHTP(Di-t-intyl peroxy hexahydroterephthalate)6.6gを仕込み、混合溶解させた後、ゴーセノールKH-17、10gを溶解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え、実施例-1と同様に反応した。

【0086】得られた重合体はビーズ状のLP. 8000Mw/Mn=2.6の低分子量重合体(a)77.5部、AFTM試験不溶分97%、融出量0.6mmの不溶不融性の高分子量重合体(c)22.5部、及び高分子量重合体100部に対して中分子量重合体(b)20部の均一に相溶分散した混合樹脂を得た。実施例-1と同様に上記混合樹脂を用いてトナーを得、その試験結果を表1に記す。

【0087】

【実施例-3】50リットルの重合機にスチレン9.0kg、アクリ

ル酸ブチル1.0kg、過酸化ベンゾイル1,000gを仕込み混合溶解させた後、ポリビニルアルコール（ゴーセノールKH-17）10gを溶解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え攪拌下重合機内部を140℃に加熱して10時間重合反応を行ない分子量ピークが6,000の低分子量重合体を得た。

【0088】続いて、50リットルの重合機に上記低分子量重合体(a)7.04kgと製造例-3の中分子量重合体(b)0.29kgとスチレン2.06kg、アクリル酸ブチル0.35kg、メタアクリル酸ブチル0.26kg、1-6ヘキサンジオール・ジアクリレート2.9g、過酸化ベンゾイル2.7gを仕込み、混合溶解させた後、ゴーセノールKH-17、10gを溶解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え、実施例-1と同様に反応した。

【0089】得られた重合体はビーズ状のLP. 6000Mw/Mn=2.3の低分子量重合体(a)72.5部、AFTM試験不溶分96%、融出量0.4mmの不溶不融性の高分子量重合体(c)27.5部、及び高分子量重合体100部に対して中分子量重合体(b)11部の均一に相溶分散した混合樹脂を得た。実施例-1と同様に上記混合樹脂を用いてトナーを得、その試験結果を表1に記す。

【0090】

【実施例-4】50リットルの重合機にスチレン8.3kg、アクリル酸ブチル1.0kg、メタアクリル酸ブチル0.7kg、過酸化ベンゾイル800gを仕込み混合溶解させた後、ポリビニルアルコール（ゴーセノールKH-17）10gを溶解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え攪拌下重合機内部を140℃に加熱して10時間重合反応を行ない分子量ピークが8,000の低分子量重合体(a)を得た。

【0091】続いて、50リットルの重合機に上記低分子量重合体7.69kgと製造例-4の中分子量重合体(b)0.39kgとスチレン1.48kg、アクリル酸ブチル0.34kg、メタアクリル酸ブチル0.1kg、エチレングリコールジメタアクリレート3.9g、カヤエステルHTP(Di-t-intyl peroxy hexahydroterephthalate) 4.4gを仕込み、混合溶解させた後、ゴーセノールKH-17、10gを溶解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え、実施例-1と同様に反応した。

【0092】得られた重合体はビーズ状のLP. 8000Mw/Mn=2.8の低分子量重合体80部、AFTM試験不溶分98%、融出量0.5mmの不溶不融性の高分子量重合体(c)20部、及び高分子量重合体100部に対して中分子量重合体(b)20部の均一に相溶分散した混合樹脂を得た。実施例-1と同様に上記混合樹脂を用いてトナーを得、その試験結果を表1に記す。

【0093】

【比較例-1】50リットルの重合機にスチレン8.6kg、アクリル酸ブチル1.4kg、過酸化ベンゾイル600gを仕込み混合溶解させた後、ポリビニルアルコール（ゴーセノールKH-17）10gを溶解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え攪拌下重合機内部を140℃に加熱して10時間重合反応を行ない分子量ピークが11,000の低分子量重合体(a)を得た。

【0094】続いて、50リットルの重合機に上記低分子量重合体5.77kgと製造例-1の中分子量重合体3.85kgとスチレン2.96kg、アクリル酸ブチル0.89kg、1-6ヘキサンジオール・ジアクリレート4.6g、カヤエステルHTP(Di-t-intyl peroxy hexahydroterephthalate) 8.9gを仕込み、混合溶解させた後、ゴーセノールKH-17、10gを溶解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え、実施例-1と同様に反応した。

【0095】得られた重合体はビーズ状のLP. 11,000Mw/Mn=2.5の低分子量重合体60部、AFTM試験不溶分97%、融出量0.7mmの不溶不融性の高分子量重合体40部、及び高分子量重合体100部に対して中分子量重合体10部の均一に相溶分散した混合樹脂を得た。実施例-1と同様に上記混合樹脂を用いてトナーを得、その試験結果を表2に記す。

【0096】

【実施例-4】50リットルの重合機にスチレン8.6kg、アクリル酸ブチル1.4kg、過酸化ベンゾイル600gを仕込み混合溶解させた後、ポリビニルアルコール（ゴーセノールKH-17）10gを溶解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え攪拌下重合機内部を140℃に加熱して10時間重合反応を行ない分子量ピークが11,000の低分子量重合体を得た。

【0097】続いて、50リットルの重合機に上記低分子量重合体8.78kgと製造例-1の中分子量重合体0.46kgとスチレン0.593kg、アクリル酸ブチル0.076kg、メタアクリル酸ブチル0.091kg、ジビジルベンゼン0.8g、カヤエステルHTP(Di-t-intyl peroxy hexahydroterephthalate) 2.3gを仕込み、混合溶解させた後、ゴーセノールKH-17、10gを溶解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え、実施例-1と同様に反応した。

【0098】得られた重合体はビーズ状のLP. 11,000Mw/Mn=2.7の低分子量重合体92部、AFTM試験不溶分96%、融出量0.9mmの不溶不融性の高分子量重合体8部、及び高分子量重合体100部に対して中分子量重合体60部の均一に相溶分散した混合樹脂を得た。実施例-1と同様に上記混合樹脂を用いてトナーを得、その試験結果を表2に示す。

【0099】

【比較例-3】50リットルの重合機にスチレン8.3kg、アクリル酸ブチル1.0kg、メタアクリル酸ブチル0.7kg、過酸化ベンゾイル800gを仕込み混合溶解させた後、ポリビニルアルコール（ゴーセノールKH-17）10gを溶解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え攪拌下重合機内部を140℃に加熱して10時間重合反応を行ない分子量ピークが8,000の低分子量重合体を得た。

【0100】続いて、50リットルの重合機に上記低分子量重合体8.0kgとスチレン1.54kg、アクリル酸ブチル0.36kg、メタアクリル酸ブチル0.1kg、1-6ヘキサンジオール・ジアクリレート2g、カヤエステルHTP(Di-t-intyl peroxy hexahydroterephthalate) 6.1gを仕込み、混合溶解させ

た後、ゴーセノールKH-17、10gを溶解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え、実施例-1と同様に反応した。

【0101】得られた重合体はビーズ状のLP. 8, 000Mw/Mn=3. 1の低分子量重合体80部、不溶不融性の高分子量重合体20部、の均一に相溶分散した混合樹脂を得た。実施例-1と同様に上記混合樹脂を用いてトナーを得、その試験結果を表2に示す。

【0102】

【比較例-5】50リットルの重合機にスチレン6. 5kgアクリル酸ブチル3. 5kg、過酸化ベンゾイル600gを仕込み混合溶解させた後、ポリビニルアルコール（ゴーセノールKH-17）10gを溶解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え、攪拌下重合機内部を140℃に加熱して10時間重合反応を行ない平均分子量12, 000の重合体を得た。

【0103】別の重合機でスチレン6. 5kg、アクリル酸ブチル3. 5kgを反応させ、平均分子量210, 000の重合体を得た。更に別の重合機でスチレン6. 5kg、アクリル酸ブ

チル3. 5kgを反応させ、平均分子量1, 150, 000の重合体を得た。上記反応で得た平均分子量12, 000の重合体60部と、平均分子量210, 000の重合体30部と、平均分子量1, 150, 000の重合体10部とを混合した重合体混合物100部を用いて、実施例-1と同様にトナーを得、その試験結果を表2に示す。

【0104】

【比較例-6】50リットルの重合機にスチレン8. 0kgアクリル酸ブチル2. 0kg、ジビニルベンゼン50g、過酸化ベンゾイル500gを仕込み混合溶解させた後、ポリビニルアルコール（ゴーセノールKH-17）10gを溶解させた脱イオン水の水溶液20kgを加え、攪拌下重合機内部を85℃に加熱して10時間反応を行ない、架橋された重合体を得た。実施例-1と同様に上記架橋樹脂を用いてトナーを得その試験結果を表2に示す。

【0105】

【表1】

	実施例-1	実施例-2	実施例-3	実施例-4
低分子：組成 “：比 Lp Mw/Mn	St/BA 86/14 81.5部 11,000 2.4	St/BA 86/14 77.5部 8,000 2.6	St/BA 90/10 72.5部 6,000 2.3	St/BA/BMA 83/10/7 80部 8,000 2.8
高分子：組成 “：比 AFTM 試験値 フロー・テスト	St/BA/BMA 78/10/12 96% 18.5部 0.9mm	St/BA/BMA 75/15/10 97% 22.5部 0.6mm	St/BA/BMA 77/13/10 96% 27.5部 0.4mm	St/BA/BMA 77/18/5 98% 20部 0.5mm
中分子：組成 “：比 Mp	St/BA 高分子100部 73/27 に対して 26×10 ⁴ 40部	St/BA 高分子100部 63/27 に対して 35×10 ⁴ 20部	St/BA 高分子100部 68/32 に対して 1.9×10 ⁴ 11部	St/BA 高分子100部 70/30 に対して 12×10 ⁴ 20部
カーボン・ブラック (MA-100)	樹脂100部に対して 6部	樹脂100部に対して 6部	樹脂100部に対して 6部	樹脂100部に対して 6部
ワックス (550 P)	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部
荷電制御剤 (S-34)	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部
オフセット (230 °C)	○	◎	◎	◎
最低定着温度 (°C)	135°C	145°C	150°C	145°C
紙上かぶり (初期)	0.3%	0.2%	0.2%	0.2%
紙上かぶり (100,000枚)	0.2%	0.2%	0.2%	0.3%
保存安定性	◎	◎	◎	○

【0106】

【表2】

	比較例-1	比較例-2	比較例-3	比較例-4	比較例-5	比較例-6
低分子：組成 " : 比	St/BA 86/14	St/BA 86/14	St/BA/BMA 88/10/1	St/BA 86/14	平均分子量 12,000	架橋された重合体 100部
Lp M _w /M _n	11,000 2.5	11,000 2.7	8,000 3.1	8,000 2.8	平均分子量 210,000	
高分子：組成 " : 比	St/BA 77/23	St/BA/BMA 78/10/12	St/BA/BMA 77/18/5	St/BA/BMA 75/15/10	平均分子量 1,150,000	
AFTM 試験値	97%	96%	98%	98%	10部	
70-73- MP	0.7mm	0.9mm	0.8mm	0.4mm		
中分子：組成 " : 比	St/BA 高分子100部 73/27 に対して 26×10 ⁴ 10部	St/BA 高分子100部 73/27 に対して 26×10 ⁴ 60部	なし	St/BA 高分子100部 66/32 に対して 19×10 ⁴ 110部	(各重合体の混合物)	
カギンゾブライタ (NA-100)	樹脂100部に対して 6部	樹脂100部に対して 6部	樹脂100部に対して 6部	樹脂100部に対して 6部	樹脂100部に対して 6部	樹脂100部に対して 6部
ワックス (550 P)	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部
荷電制御剤 (S-34)	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部	樹脂100部に対して 2部
オフセット (230 °C)	◎	×	×	◎	◎	○
最低定着温度 〔°C〕	190°C	135°C	145°C	180°C	185°C	180°C
紙上かぶり (初刷)	0.2%	0.2%	0.3%	0.2%	0.4%	0.3%
紙上かぶり (100,000枚)	0.3%	1.2% (かぶり多い)	2.0% (著しいかぶり)	0.2%	2.1% (著しいかぶり)	1.0% (かぶり多い)
保存安定性	◎	△	◎	◎	×	◎

【0107】

【発明の効果】本発明は、電子写真法、静電印刷法、静電記録法などにおいて形成される静電荷像を現像するためのトナーに関するものである。本発明で得られたトナーは非オフセット性、定着性、製造時の粉碎性、保存時の耐ブロッキング性（非凝集性）像形成時の現像性に優

れ、また樹脂で表面を被覆されたキャリアを含む現像剤において、キャリアのトナーのスペント化に対する高い防止効果を維持したまま、長時間使用しても帯電量分布が狭く、且つ逆帯電性トナーの発生、画質劣化、地肌汚れの少ないという優れた物性を示すものである。